

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-002815

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

C01B 33/44
A61K 7/00
B01J 13/00
C09C 1/42
C09C 3/08

(21)Application number : 07-156019

(71)Applicant : KOSE CORP
SHIN ETSU CHEM CO LTD
HOUJIYUN KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.06.1995

(72)Inventor : SUZUKI KAZUHIRO
YAKUTA TAKESHI
SAKUTA KOJI
ICHINOHE SEIJI
ONIGATA MASANOBU

(54) HYDROPHILIC-TREATED SMECTITIC TYPE CLAY MINERAL AND COMPOSITION
CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a smectitic type clay mineral, good in thickening effects when blended in an aqueous liquid and capable of imparting excellent thixotropic properties to the aqueous liquid.

CONSTITUTION: This hydrophilic smectitic type clay mineral has a hydrophilic treated crystal end face. The hydrophilic treatment is preferably carried out with a silylating agent having a polyoxyethylene chain. The smectitic type clay mineral is suitable for including thereof in a coating material, an ink, a cosmetic, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-2815

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/44			C 0 1 B 33/44	
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	B
B 0 1 J 13/00			B 0 1 J 13/00	D
C 0 9 C 1/42	P B C		C 0 9 C 1/42	P B C
3/08	P B U		3/08	P B U
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-156019

(22) 出願日 平成7年(1995)6月22日

(71) 出願人 000145862

株式会社コーセー

東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 591226243

豊順鉱業株式会社

群馬県安中市原市1433番地の1

(72) 発明者 鈴木 一弘

東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー
一研究所内

(74) 代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水化処理スメクタイト型粘土鉱物及びそれを含有する組成物

(57) 【要約】

【目的】水系液に配合したときの増粘効果が良く、且つ水系液に優れたチキソトロピー性を付与することのできるスメクタイト型粘土鉱物を提供する。

【構成】結晶端面が親水化処理されているスメクタイト型粘土鉱物である。この親水化処理はポリオキシエチレン鎖を有するシリル化剤による処理が好ましい。このスメクタイト型粘土鉱物は塗料、インク、化粧品などに含有させるのに適する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】結晶端面が親水化処理されていることを特徴とする親水化処理スメクタイト型粘土鉱物。

【請求項 2】結晶端面の親水化処理がポリオキシエチレン鎖を有する親水化剤による処理であることを特徴とする請求項 1 記載の親水化処理スメクタイト型粘土鉱物。

【請求項 3】結晶端面の親水化処理がポリオキシエチレン鎖を有するシリル化剤による処理であることを特徴とする請求項 1 記載の親水化処理スメクタイト型粘土鉱物。

【請求項 4】請求項 1、2 又は 3 に記載の親水化処理スメクタイト型粘土鉱物を含有することを特徴とする組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な粘土鉱物に関し、さらに詳しくは、スメクタイト型粘土鉱物の結晶端面を親水化処理した新規な粘土鉱物に関する。本発明のスメクタイト型粘土鉱物は、増粘性及びチキソトロピー性を付与に優れている。

【0002】

【従来の技術】スメクタイト型粘土鉱物は、適当の水分のもとで捏ねると可塑性のある塊となり、多量の水にあってその中に分散して懸濁液を生じる。この場合水分はスメクタイト型粘土鉱物の層間に押し入り、層間を押し開くため、スメクタイト型粘土鉱物は、水分で結晶全体が膨潤する性質を示す。このスメクタイト型粘土鉱物を水系液に配合し、該液を増粘する技術は、塗料、インキ、塗型剤、研磨剤、セラミック、繊維助剤等の業界において従来より使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のスメクタイト型粘土鉱物には、以下に述べるような欠点があった。すなわち、スメクタイト型粘土鉱物を配合した水系液は、増粘剤として例えばカルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム等の有機高分子化合物を配合した水系液とは異なった特有のレオロジー特性を有するものの、スメクタイト型粘土鉱物は水系液の粘度を増大させる機能が不充分であって、水系液に所要の粘度を付与するには、高分子化合物を用いた場合に比し多量の配合を必要とする。そのため、様々な副次的作用が生じ、その応用範囲が限定される場合があった。本発明は、水系液に配合したときの増粘効果が良く、且つ水系液に優れたチキソトロピー性を付与することのできるスメクタイト型粘土鉱物を提供することを目的とする。

【0004】

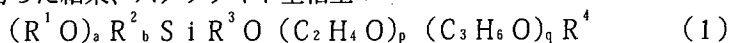
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の実情に鑑み、鋭意研究を行った結果、スメクタイト型粘土*

* 鉱物の結晶端面を更に親水化処理すると、優れた増粘性及びチキソトロピー性が付与されることを見出し本発明を完成するにいたった。すなわち本発明は、スメクタイト型粘土鉱物の結晶端面を親水化処理したことを特徴とする親水化処理スメクタイト型粘土鉱物である。

【0005】本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるスメクタイト型粘土鉱物は、例えばモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等が挙げられる。これらのスメクタイト型粘土鉱物は、その結晶構造が層状構造をとっている。そしてその層表面には珪素原子に結合した酸素原子が存在し、その結晶端面すなわち層構造の側面には水酸基が存在している。スメクタイト型粘土鉱物は、その結晶端面に水酸基が存在するために、元来結晶端面同士の親水的な結合性を有するが、本発明はこの結晶端面を更に親水化し、スメクタイト型粘土鉱物の結晶端面同士の親水的な結合を更に強固にし、もって増粘性、チキソトロピー性を付与するものである。しかして本発明は、このスメクタイト型粘土鉱物の結晶端面の水酸基を反応サイトに利用して、親水化処理することで達成される。

【0006】本発明における結晶端面の親水化処理は、結晶端面に親水性化合物を付着させることにより行われる。親水性有機基を有する化合物を用いて、結晶端面に親水性有機基を導入することにより本発明の親水化処理が達成できる。親水性有機基としてはポリオキシエチレン鎖が好ましい。親水性有機基の導入に当たっては、ポリオキシエチレン鎖を有するグリシジル化合物等を適当な触媒下で反応させる方法や、シランカップリング剤のような中間体で結晶端面を処理した後、親水性基をもつ有機化合物で処理しても良い。具体的には、例えば、エポキシサイド基含有シランカップリング剤で結晶端面にエポキシサイド基を導入した後に水酸基やアミノ基を有する水溶性化合物を三フッ化ホウ素等の触媒の存在下で反応させる方法、ラジカル重合性基含有シランカップリング剤で結晶端面にラジカル重合性基を導入した後にイオン性及び／又は非イオン性の水溶性ラジカルモノマーを重合させて親水性鎖を導入する方法、アミノ基を有するシランカップリング剤で結晶端面にアミノ基を導入した後にエチレンオキシドの付加を行ってポリオキシエチレン鎖を導入する方法、同様にポリオキシエチレン鎖を有するグリシジル化合物等を適当な触媒下で反応させてポリオキシエチレン鎖を導入する方法などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0007】本発明において、より好ましい親水化処理は、ポリオキシエチレン鎖を有するシリル化剤を用いて行なう方法である。好ましいシリル化剤は下記の一般式 (1) で示される。



【式中、 R^1 は炭素数 1～10 のアルキル基、 R^2 は炭素 50 数 1～10 のアルキル基又はフェニル基、 R^3 は炭素数

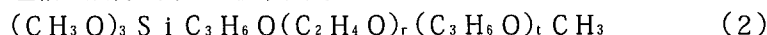
3

2～5の2価炭化水素基、 R^4 は水素又は炭素数1～10のアルキル基、 a は1～3の整数、 b は0～2の整数であり、 $a+b$ は3である。 p は2～200の整数、 q は0～200の整数であり、 $p+q$ は3～200の整数である。また、 p/q は1以上である。]

【0008】具体的に例示すれば、例えば、 $(CH_3O)_3SiC_3H_6O(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $(CH_3O)_3SiC_3H_6O(C_2H_4O)_{10}CH_3$ 、 $(CH_3CH_2O)_3SiC_3H_6O(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{10}CH_3$ 、 $(CH_3O)_3SiC_3H_6O(C_2H_4O)_{30}C_2H_5$ 、 $(CH_3)(CH_3O)_2SiC_3H_6O(C_2H_4O)_5C_3H_7$ 、 $(CH_3O)_3SiC_4H_8O(C_2H_4O)_{10}C_4H_9$ 、 $(C_4H_9O)(CH_3)_2SiC_5H_{10}O(C_2H_4O)_{20}CH_3$ 等が挙げられる。

【0009】上記のポリオキシエチレン鎖を有するシリル化剤を用いて、スメクタイト型粘土鉱物の結晶端面を親水化処理する方法は、スメクタイト型粘土鉱物を水又はアルコール或いはこれらの混合液に分散し、この分散液に水又はアルコール或いはこれらの混合液に溶解したシリル化剤を添加し、攪拌処理或いはボールミル処理し、水分を除去し、乾燥、粉碎する湿式法、スメクタイト型粘土鉱物にシリル化剤をスプレーし、乾燥する乾式法等の従来公知の方法を採用することができる。

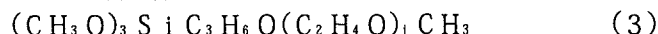
【0010】スメクタイト型粘土鉱物に対する親水化処*



[式中、 $r/t=2.5\sim3.5$ 、 $r+t=25\sim35$ である。]

【0012】製造例2

スメクタイト型粘土鉱物（豊順洋行社製：商標名 ベンゲル23）40gをメタノール80gに分散し、下記式（3）に示すポリオキシエチレン鎖を有するシリル化剤※30



[式中、 $j=30\sim34$ である。]

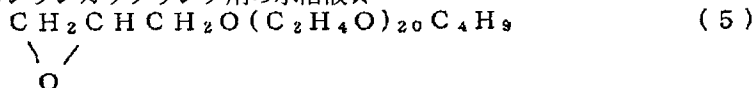
【0013】製造比較例1

製造例2において、シリル化剤を使用しないで同様の操作を行った。すなわち、スメクタイト型粘土鉱物（豊順洋行社製：商標名 ベンゲル23）40gをメタノール80gに分散し、精製水10gを加え、均一なスラリーとした。このスラリーを乳鉢で混合し、乾燥後100℃で1時間熱処理を行った。これを粉碎し、エタノールで洗浄後、乾燥した。このスメクタイト型粘土鉱物の結晶端面は親水化処理されていなかった。

【0014】製造例3

スメクタイト型粘土鉱物（製造例2で使用したものと同一）40gをエタノール80gに分散し、下記式（4）

に示すアミノ基を有するシランカップリング剤の水溶液★



【0016】試験例 物性試験

製造例2及び比較例1で得られた粘土鉱物の3%水分散

4

* 理剤の量は、親水化処理剤の種類や親水化処理方法によって異なり、特に限定されないが、粘土鉱物に対して、0.1～20重量%であり、より好ましくは、0.3～10%である。本発明の新規なスメクタイト型粘土鉱物は、水系液の増粘、チキソトロピー性付与に有効であり、例えば、塗料、インキ、塗型剤、研磨剤、セラミック、繊維助剤、化粧料、皮膚外用剤等に適用することができる。

【0011】

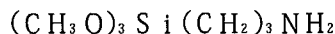
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

製造例1

スメクタイト型粘土鉱物（豊順洋行社製：商標名 ベンゲルA）20gをメタノール20gに分散し、均一なスラリーとした。このスラリーに下記式（2）に示すポリオキシエチレン鎖を有するシリル化剤の10%水溶液8gを添加し、ボールミルで5分間処理を行った。処理後のスラリーを減圧乾燥した後、100℃で1時間熱処理を行った。これを粉碎してエタノールで洗浄し、乾燥した。結晶端面が親水化処理されたスメクタイト型粘土鉱物を得た。

※1. 6gを精製水10gに溶解した水溶液を加え、均一なスラリーとした。このスラリーを乳鉢で混合し、乾燥後100℃で1時間熱処理を行った。これを粉碎し、エタノールで洗浄後、乾燥して、結晶端面が親水化処理されたスメクタイト型粘土鉱物を得た。

★（シランカップリング剤2.0g、水10g）を加え、均一なスラリーとした。このスラリーを乳鉢で10分間粉碎し、乾燥後100℃で30分間熱処理を行い、粉碎した。得られた粉体20gをジエチルエーテル50mlに分散し、この分散液に下記式（5）に示す親水化剤の20%ジエチルエーテル溶液20g及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体5mlを添加して、付加反応を行った。反応終了後、溶剤を留去して、結晶端面が親水化処理されたスメクタイト型粘土鉱物を得た。



（4）

【0015】

【化1】

液を調製し、ストレス制御式レオメーターCSL-100（Carrier-Med社製）にて、粘度及びGプライ

μ値を測定した。Gプライム値は、ゲル構造の三次元的
構造の強度を表すものである。その結果を下記表1及び
表2に示す。

*

shear rate(1/s)	製造例2	製造比較例1
0.025	0.552 Pa	0.204 Pa
0.050	0.768 Pa	0.304 Pa
0.075	0.888 Pa	0.376 Pa
0.100	0.984 Pa	0.436 Pa

【0018】

※ ※【表2】

Frequency(Hz)	製造例2	製造比較例1
0.10	6.17 Pa	4.17 Pa
0.20	6.66 Pa	4.68 Pa
0.40	7.19 Pa	5.10 Pa
0.60	7.46 Pa	5.34 Pa
0.80	7.67 Pa	5.49 Pa
1.00	7.83 Pa	5.64 Pa
2.00	8.29 Pa	5.93 Pa
4.00	8.48 Pa	5.66 Pa
6.00	8.43 Pa	5.08 Pa
8.00	8.49 Pa	4.21 Pa
10.0	8.58 Pa	3.34 Pa

【0019】上記試験結果から明らかなように、本発明
に関わる親水化処理された粘度鉱物は、増粘性、チキソ
トロピー性に優れるものであった。次に、本発明の親水★

★化処理スメクタイト型粘土鉱物を配合した組成物の実施
例を示す。

【0020】

実施例1 リキッドファンデーション

(成分)

(重量%)

- | | |
|-------------------|------|
| 1. 酸化チタン | 8.0 |
| 2. タルク | 7.0 |
| 3. マイカ | 5.0 |
| 4. 着色顔料 | 適量 |
| 5. セスキオレイン酸ソルピタン | 0.3 |
| 6. 1, 3-ブチレングリコール | 20.0 |
| 7. エタノール | 3.0 |
| 8. 防腐剤 | 適量 |
| 9. 粘土鉱物(製造例1) | 0.6 |
| 10. 精製水 | 残量 |

(製造方法)

A: 成分1~6を三本ロールで混合した。

B: 成分7~10を均一に混合し、これにAを添加し

50 て、均一に混合してリキッドファンデーションを得た。

得られた組成物は、粉体の沈澱を生じることなく、経時安定性が良好で、優れた使用感を有するものであった。＊

＊【0021】

実施例2 マスカラ

(成分)	(重量%)
1. カルナウバロウ	6.0
2. ミツロウ	2.0
3. モノステアリン酸グリセリン	2.0
4. セスキオレイン酸ソルビタン	2.0
5. 着色顔料	10.0
6. ポリアクリル酸アルキルエマルジョン	20.0
7. 粘土鉱物（製造例2）	0.6
8. 防腐剤	適量
9. 精製水	残量

（製造方法）

A：成分1～4を加熱し、均一に溶解した。
B：成分5～9を加熱混合し、これをAに添加して混合分散した後、冷却しマスカラを得た。 ※

※得られた製品は、良好な安定性を有し、つき、伸びが良く使用感に優れるものであった。

【0022】

実施例3 パック

(成分)	(重量%)
1. ポリビニルアルコール	20.0
2. プロピレングリコール	5.0
3. エタノール	5.0
4. ポリオキシエチレンモノオレイン酸ソルビタン（20E.O.）	0.5
5. 粘土鉱物（製造例1）	0.4
6. 防腐剤	適量
7. 精製水	残量

（製造方法）

A：成分1～4を均一に混合し、加熱した。
B：成分5～7を均一に混合して加熱し、これをAに添加混合後、冷却してパックを得た。 ★

★得られた製品は、安定性が良好で、滑らかな使用感を有するものであった。

【0023】

実施例4 常乾型水溶性ラッカー樹脂塗料

(成分)	(重量%)
1. 常乾型水溶性アクリル樹脂（不揮発固形分41.5%）	58.4
2. ブチルセルソルブ	1.0
3. ブチルカルビトール	2.5
4. 水	17.3
5. 酸化チタン	19.8
6. 粘土鉱物（製造例1）	1.0

（製造方法）成分1～6をサンドグラインダーで混合分散して常乾型水溶性ラッカー樹脂塗料を得た。得られた製品は、適正な粘性と高いチキソトロピー性を有し、優れた垂れ抵抗性を示し、顔料の沈澱を生じることなく経時安定性が良好なものであった。

【0024】

【発明の効果】結晶端面を親水化処理した本発明の親水化処理スメクタイト型粘土鉱物は、増粘効果が優れてお

り、親水化処理しない従来のスメクタイト型粘土鉱物に比し、少量の配合によって水系液の増粘を行なうことができる。また、本発明の親水化処理スメクタイト型粘土鉱物を配合した水系液は、チキソトロピー性が付与されるので、塗料、インキ、塗型剤、研磨剤、セラミック、繊維助剤、化粧料、皮膚外用剤等のチキソトロピー性が要求される分野の増粘剤として好適である。

【手続補正書】

【提出日】平成8年2月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】製造比較例1

製造例2において、シリル化剤を使用しないで同様の操*

* 作を行った。すなわち、スメクタイト型粘土鉱物（豊順洋行社製：商標名 ベンゲル23）40gをメタノール80gに分散し、精製水10gを加え、均一なスラリーとした。このスラリーを乳鉢で混合し、乾燥後100℃で1時間熱処理を行った。これを粉碎し、エタノールで洗浄後、乾燥した。このスメクタイト型粘土鉱物の結晶端面は親水化処理されていなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 役田 剛
東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー研究所内

(72)発明者 作田 晃司
群馬県碓氷郡松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 一戸 省二
群馬県碓氷郡松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 鬼形 正伸
群馬県安中市原市1433-1 豊順鉱業株式会社応用粘土科学研究所内